

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning documents *will not* correct images,  
Please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.

T S1/5

1/5/1

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI  
(c) 2002 Thomson Derwent. All rts. reserv.

009550785 \*\*Image available\*\*

WPI Acc No: 1993-244332/199331

XRAM Acc No: C93-108816

XRPX Acc No: N93-187859

Deposition of silicon nitride polymer layer on substrate - using linear or cyclic silazane in gas, giving good quality and high coating ratio

Patent Assignee: FRAUNHOFER GES FOERDERUNG (FRAU )

Inventor: HACKER E; KLUMPP A

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

| Patent No  | Kind | Date     | Applicat No | Kind | Date     | Week     |
|------------|------|----------|-------------|------|----------|----------|
| DE 4212501 | C1   | 19930805 | DE 4212501  | A    | 19920414 | 199331 B |

Priority Applications (No Type Date): DE 4212501 A 19920414

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

DE 4212501 C1 4 C23C-016/34

Abstract (Basic): DE 4212501 C

The deposition of a silicon nitride-polymer layer, whilst retaining the functional NH gps., on a substrate, comprises (i) steaming liq. linear or cyclic silazane of formula (I) or (II) respectively, in presence of a gas; (ii) placing in a reaction chamber at 0.5-5 mbar; (iii) mixing with N<sub>2</sub> gas; (iv) heating the substrate to 20-100 deg.C; (v) exposing to high frequency field at 0.06-0.3 W/sq.m.; and (vi) depositing the silazane on the substrate.

Hexamethyldisilazane or 1,1,3,3,5,5-hexamethyl -cyclotrisilazane is used, and the carrier gas is N<sub>2</sub>.

ADVANTAGE - Good film quality and improved coating ratio are achieved.

Dwg.2/2

Title Terms: DEPOSIT; SILICON; NITRIDE; POLYMER; LAYER; SUBSTRATE; LINEAR; CYCLIC; SILAZANE; GAS; QUALITY; HIGH; COATING; RATIO

Derwent Class: E36; L02; L03; U11

International Patent Class (Main): C23C-016/34

International Patent Class (Additional): C07F-007/10; C07F-007/21; C23C-016/50; H01L-021/318

File Segment: CPI; EPI

?



⑯ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑯ Patentschrift  
⑯ DE 42 12 501 C 1

⑯ Int. Cl. 5:  
**C 23 C 16/34**  
C 23 C 16/50  
H 01 L 21/318  
C 07 F 7/21  
C 07 F 7/10

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑯ Patentinhaber:

Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der  
angewandten Forschung eV, 8000 München, DE

⑯ Vertreter:

Schoppe, F., Dipl.-Ing.Univ., Pat.-Anw., 8023 Pullach

⑯ Erfinder:

Klumpp, Armin, Dipl.-Phys., 8000 München, DE;  
Hacker, Erwin, Dipl.-Ing., 8950 Kaufbeuren, DE

⑯ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit  
in Betracht gezogene Druckschriften:

|    |              |
|----|--------------|
| DE | 15 44 287 A1 |
| US | 50 41 303    |
| US | 48 63 755    |

⑯ Verfahren zur Abscheidung einer Siliziumnitrid-Polymerschicht auf einem Substrat

⑯ Bei einem Verfahren zur Abscheidung einer Siliziumnitrid-Schicht und/oder einer Siliziumnitrid-Polymerschicht auf einem Substrat wird bei einfacherer Handhabung der Ausgangssubstanzen eine gute Schichtqualität mit verbessertem Bedeckungsverhältnis dadurch erreicht, daß als Ausgangssubstanz flüssiges lineares oder zirkolisches Silazan in einem Gasraum verdampft wird, das verdampfte Silazan über eine Ausströmdusche verteilt in einen Reaktionsraum eingebracht wird, in dem das Silazan auf einem Substrat innerhalb eines Hochfrequenzfeldes abgeschieden wird.

DE 4212501 C 1

DE 4212501 C 1

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Abscheidung einer Siliziumnitrid-Polymererschicht auf einem Substrat nach dem Oberbegriff des Patentantrags 1.

Siliziumnitrid wird in der Halbleiterindustrie zur Passivierung von integrierten Schaltungen und als Diffusionssperre gegen störende chemische Elemente, wie beispielsweise Natrium oder Eisen, verwendet.

Bei der Herstellung von mikromechanischen Bauteilen aus Silizium bedient man sich einer Siliziumnitridschicht als Atzmaske zur Strukturierung von Silizium. Hier ist die erhöhte Ätzfestigkeit von Siliziumnitrid in Lauge gegenüber Siliziumdioxid oder Photolack die wichtigste Eigenschaft.

Bei bekannten Verfahren zur Erzeugung einer Siliziumnitridschicht verwendet man als Ausgangssubstanzen Gase, die jedoch aufgrund ihrer hohen Gefährdungspotentiale nur bei hohen sicherheitstechnischen Standards verarbeitet werden können. So ist das als Ausgangssubstanz zur Erzeugung einer Siliziumnitridschicht verwendete Silan ein an feuchter Luft selbstentzündliches und explosives Gas. Das als Ausgangssubstanz hierfür verwendete NH<sub>3</sub> wirkt toxisch.

Gasmischungen aus Silan und Ammoniak werden in zwei unterschiedlichen Reaktorkonzepten zum Abscheiden einer Siliziumnitridschicht eingesetzt. Ein erstes Konzept betrifft einen Diffusionsofen mit Abscheidetemperaturen im Bereich zwischen 600° und 1000°C. Ein zweites Konzept betrifft die plasmainduzierte Abscheidung mit maximalen Temperaturen zwischen 400° und 500°C. Der Diffusionsprozeß liefert qualitativ sehr gute Schichten, ist jedoch aufgrund seiner hohen Prozeßtemperaturen nicht mit Aluminiumstrukturen kompatibel, da diese maximale Prozeßtemperaturen von 450°C erfordern.

Bei der plasmainduzierten Abscheidung (diesbezüglich wird auf die nicht-veröffentlichte, ältere Patentanmeldung P 42 02 652.0-51 verwiesen) ergeben sich verglichen mit dem Diffusionsofenprozeß nicht ganz so hochwertige Nitridschichten. Diese würden jedoch als Passivierungsschichten ausreichen, wenn nicht bei hohen Aspektverhältnissen der zu bedeckenden Strukturen eine mangelnde Kantenbedeckung auftreten würde. Diese wird durch die Beschleunigung reaktiver Ionen auf die Oberfläche während der Abscheidung (gasdiffusionsbegrenzte Abscheidung) verursacht und wird gleichfalls durch die geringe Oberflächenhaftung der Ausgangssubstanzen aufgrund der relativ kleinen Molekülmasse begründet.

Die US-PS 48 63 755 zeigt die Abscheidung einer (harten) Siliziumnitridschicht auf einem Substrat, in dem zunächst zyklisches Silazan, vorzugsweise in Form von Hexamethylcyclotrisilazan zusammen mit Stickstoff gasförmig in einen Reaktionsraum eingebracht wird und dann in einem Hochfrequenzfeld zur Mikrowellenplasma-CVD auf dem Substrat abgeschieden wird. Als Substrattemperaturen werden dort Temperaturen zwischen 200 und 400°C angegeben. Als geforderte Leistungsdichten werden Leistungsdichten zwischen 0,37 und 1,5 W/cm<sup>2</sup> gefordert. Der Druck im Reaktionsraum soll zwischen 0,1 und 0,7 Torr liegen.

Auch die US-PS 50 41 303 zeigt lediglich Verfahren zur Abscheidung von Siliziumnitridschichten, nicht jedoch von Siliziumnitrid-Polymererschichten unter Erhaltung der funktionellen NH-Gruppen. In dieser Schrift werden die abgeschiedenen Schichten als "Plasmasilizi-

umnitrid", "Plasmasiliziumdioxid" und "Plasmasiliziumoxinitrid" bezeichnet. Hinweise auf eine Abscheidung von Polymererschichten sind dieser Schrift nicht zu entnehmen.

Ausgehend von diesem Stand der Technik liegt der vorliegenden Erfindung daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Abscheidung einer Siliziumnitrid-Polymererschicht auf einem Substrat zu schaffen, welches mit einfacher handhabbaren Ausgangssubstanzen auskommt, eine gegenüber den bekannten Verfahren zumindest gleiche Schichtqualität liefert und ein besseres Bedeckungsverhalten zeigt.

Ein Ausführungsbeispiel des erfindungsgemäßen Abscheidungsverfahrens wird nachfolgend unter Bezugnahme auf die beiliegenden Zeichnungen näher erläutert. Es zeigen:

Fig. 1a, 1b Molekülstrukturen eines linearen sowie eines zyklischen Silazans, welche als Ausgangsstoffe des erfindungsgemäßen Abscheidungsverfahrens eingesetzt werden;

Fig. 2a eine IR-Spektroskopie der Ausgangssubstanz; und

Fig. 2b bis 2d jeweils eine IR-Spektroskopie der mit dem erfindungsgemäßen Verfahren bei unterschiedlichen Parametern abgeschiedenen Schichten.

Das erfindungsgemäße Verfahren bedient sich als Ausgangssubstanz eines Stoffes aus der Klasse der Silazane. Bei diesen Verbindungen ist der dreiwertige Stickstoff mit mindestens zwei Einfachbindungen an Silizium gekoppelt.

Fig. 1a zeigt ein Silazan mit der einfachsten Form einer linearen Molekülstruktur, nämlich das Hexamethyldisilazan.

Fig. 1b zeigt eine zyklische Verbindung der Silazanklasse, nämlich das 1,1,3,3,5,5-Hexamethylcyclotrisilazan. Dieses 1,1,3,3,5,5-Hexamethylcyclotrisilazan, welches nachfolgend mit der Kurzbezeichnung HMCTS angesprochen wird, wurde aufgrund seiner verglichen mit dem Hexamethyldisilazan größeren Molekülmasse bei der nachfolgend erläuterten bevorzugten Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens ausgewählt und untersucht.

In einem ersten Verfahrensschritt wird das flüssige Silazan mittels eines Flüssigkeitsmassendurchflußreglers dosiert und in einem Gasraum verdampft. Das gasförmige Silazan, welches im Falle des bevorzugten Ausführungsbeispiels HMCTS ist, wird von dem Gasraum mittels einer Ausströmtdusche gleichmäßig verteilt in einen Reaktionsraum eingebracht.

Eine plasmainduzierte Abscheidung von Siliziumnitrid-Polymer auf einem Substrat erfolgt innerhalb des Reaktionsraumes in einem Hochfrequenzfeld, wobei die deponierte Schicht in Abhängigkeit von der nachfolgend angesprochenen Festlegung der Prozeßparameter modifiziert werden kann.

Zur Abscheidung einer Siliziumnitrid-Polymererschicht wird eine Substrattemperatur zwischen 20° und 100°C eingestellt. Hier wird als Trägergas Stickstoff N<sub>2</sub> verwendet, wobei die Zumischung des Stickstoffes je nach dem gewünschten Stickstoffanteil in der Polymererschicht durchgeführt wird. Der Prozeß wird in einem Druckbereich zwischen 0,5 und 5 mbar bei einer Leistungsdichte des Hochfrequenzfeldes zwischen 0,06 und 0,3 W/cm<sup>2</sup> durchgeführt.

Fig. 2a zeigt das Absorptionsspektrum der Ausgangssubstanz HMCTS aufgrund einer IR-Spektroskopie.

Die Absorptionsspitzenwerte bei 2960, 1250 und 840 cm<sup>-1</sup> sind den Methylgruppen der Ausgangssub-

stanz HMCTS zuzuordnen. Das kleine Signal bei  $3390\text{ cm}^{-1}$  entspricht der Schwingung von Wasserstoff am Stickstoff, während bei  $1180$  und  $935\text{ cm}^{-1}$  der Stickstoff gegenüber dem Silizium schwingt.

Fig. 2d zeigt den Fall einer Abscheidung bei  $350^\circ\text{C}$  im Druckbereich von  $0,3\text{ mbar}$  mit Stickstoff als Trägergas. Hier erhält man das Spektrum einer Nitridschicht, die sich nicht von einer Schicht aus Silan und  $\text{NH}_3$  unterscheidet. Es wird von der breiten  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Schwingung bei  $800\text{ cm}^{-1}$  dominiert. Daneben enthält das Spektrum noch N-H-Schwingungen bei  $3400\text{ cm}^{-1}$  und einen SiH-Spitzenwert bei  $2100\text{ cm}^{-1}$ .

Die Fig. 2b und 2c zeigen Spektren von Schichten, welche bei  $50^\circ\text{C}$  bzw.  $150^\circ\text{C}$  abgeschieden wurden. Die Abscheidung bei  $50^\circ\text{C}$  und  $5\text{ mbar}$  erzielte eine Polymerschicht, in der eine sehr große Anzahl der ursprünglichen funktionellen Gruppen erhalten blieb.

Fig. 2c zeigt den stetigen Übergang von einer Polymerschicht zu der harten Passivierungsschicht.

20

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Abscheidung einer Siliziumnitrid-Polymerschicht unter Erhaltung der funktionellen NH-Gruppen auf einem Substrat, gekennzeichnet durch folgende Verfahrensschritte:

- Verdampfen von zunächst flüssigem, linearen oder zyklischen Silazan in einem Gasraum;
- verteiltes Einbringen des verdampften Silazans in einen Reaktionsraum, wobei der Druck in dem Reaktionsraum zwischen  $0,5$  und  $5\text{ mbar}$  beträgt,
- Zumischen von  $\text{N}_2$ -Gas zu dem verdampften Silazan in dem Gasraum in einer von dem gewünschten Stickstoffanteil in der Polymerschicht abhängigen Menge,
- Erwärmen des Substrats auf eine Temperatur zwischen  $20^\circ\text{C}$  und  $100^\circ\text{C}$ ,
- Erzeugen eines Hochfrequenzfeldes mit einer Leistungsdichte zwischen  $0,06$  und  $0,3\text{ W/cm}^2$ , und
- Abscheiden des Silazans auf dem Substrat in dem Hochfrequenzfeld.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Hexamethyldisilazan eingesetzt wird.

45

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß 1,1,3,3,5,5-Hexamethylcyclotrisilazan eingesetzt wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß Stickstoff als Trägergas dem Silazan in dem Gasraum beigemischt wird.

50

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

55

60

65

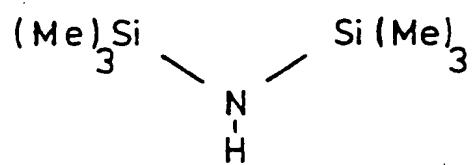


Fig. 1a

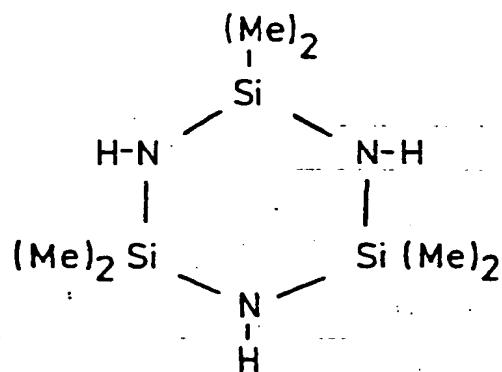


Fig. 1b

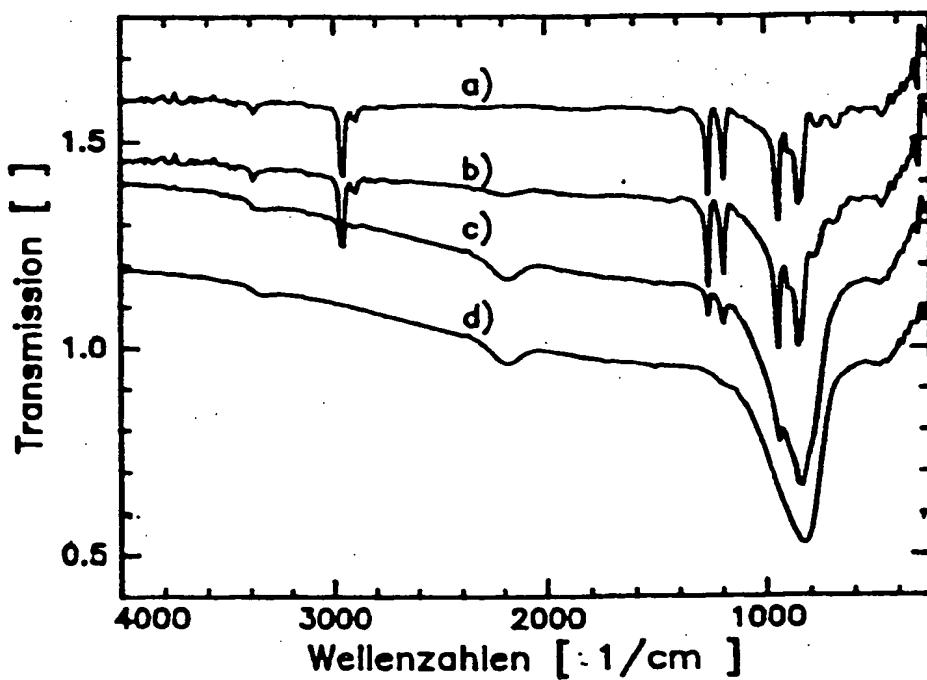


Fig. 2